

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—105312

⑤ Int. Cl.³
H 01 G 9/00

識別記号

庁内整理番号
A 7924—5E

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 湿式電気二重層キャパシタ

⑮ 特 願 昭57—215787

⑯ 出 願 昭57(1982)12月9日

⑰ 発 明 者 戸嶋祥郎

大津市堅田二丁目1番Aの303号

⑱ 発 明 者 深津鉄夫

大津市堅田二丁目1番2号

⑲ 発 明 者 飯塚康広

大津市堅田二丁目1番2号

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

湿式電気二重層キャパシタ

2. 特許請求の範囲

(1) 分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した湿式電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極として細孔直径30~300Åの細孔容積が0.36cc/g以上活性炭繊維を用いてなることを特徴とする湿式電気二重層キャパシタ。

(2) 活性炭繊維が電気比抵抗 $1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものである特許請求の範囲第(1)項記載の電気二重層キャパシタ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な湿式電気二重層キャパシタに関するものであり、特に分極性電極として特定構造の活性炭繊維を用いてなる内部抵抗の温度依存性の小さな小型大容量キャパシタに関するものである。

従来湿式電気二重層キャパシタには、粉末活性炭

繊維を用いて来たが、後述するいくつかの問題が有り、これを改修することを目的として炭素繊維或いは、活性炭繊維集合体を分極性電極として用いる試みがある(特願昭54-7768号)。しかしかかる先行技術で取り上げられているものの特性は主として、電極の加工性、電極層の利用効率の向上、製品のバラツキの改善、単位体積当りの容量の改善に限られており、これらはいずれも活性炭繊維のもつ特性から自然に出てくる性質を単に記述したにすぎないものである。

一方電気二重層キャパシタにおいては、容量、内部抵抗の値の他に、漏れ電流の大きさ及びその温度依存性、内部抵抗の温度依存性、容量の温度依存性等も特に重要視される。容量及び内部抵抗の温度依存性は特に低温側に重点がおかれ、20℃の値に対する-25℃の値を比較する方法で評価されるが、容量は25%以内、内部抵抗は2倍以内との規格がよくとられる。この値を見ても明らかなる様に内部抵抗の温度依存性は特に著しい。キャパシタにおける内部抵抗は一般に大きいので

絶対値そのものの低下と共に温度依存性の少ないキャパシタが強く要求されてきている。

我々はこれらの事情に鑑み、鋭意研究の結果本発明に到達した。本発明は、内部抵抗の温度依存性が小さく、かつ内部抵抗が小さいキャパシタを提供することを目的とするもので、それは分極性電極として細孔直径 $30 \sim 300 \text{ \AA}$ の細孔容積が 0.36 cc/g 以上である活性炭素繊維を用いてなるものである。

ところで内部抵抗が低温で大きくなるのは、電解液中のイオン移動度の低下によるのが主たる原因と考えられる。従つて、粘度の温度依存性の少ない電解液を用いることもひとつの手段であるが、他に分極性電極に用いる多孔質炭素材料の特性にも大いに依存し、その選定を適正に行なう必要があることがきわめて重要であることが分かった。電気二重層キャパシタにおいては、電解液中の陰陽両イオンは、微細多孔質炭素材料の細孔の表面に移動し、電気二重層が形成されるため、細孔内の移動の遅延が、内部抵抗にきいてくる。細孔内

のイオン移動の速さは細孔径に大きく依存する。直径 30 \AA 以下のいわゆるマイクロ細孔は表面積を大きくする(キャパシタにおいては静電容量を大きくする)には非常に有効であるが、イオンの細孔内の移動の点から言えば孔径が小さすぎる。 30 \AA 以上のいわゆるランジショナル細孔が移動の点から特に好ましい細孔といえる。しかし細孔径が大きくなると表面積が小さくなるので、その孔径の上限は 300 \AA にとられる。細孔直径が $30 \sim 300 \text{ \AA}$ の細孔容積は通常の活性炭素繊維では 0.35 cc/g 以下が普通であつて大半は $0.1 \sim 0.2 \text{ cc/g}$ の範囲にある。かかる活性炭素繊維を用いても内部抵抗の温度依存性は、まだ大きいといわねばならない。細孔直径が $30 \sim 300 \text{ \AA}$ の細孔容積が 0.36 cc/g 以上のものの使用によりはじめて極めて温度依存性の少ない、キャパシタが得られることがわかつた。

かかる特定の多孔質構造を有する活性炭素繊維は、例えば次の方法で作製される。即ち、表面積が $30 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ細孔直径 $30 \sim 300 \text{ \AA}$

の細孔容積が 0.1 cc/g 以下の炭素質繊維に周期律ⅠA族及び遷移金属よりなる化合物から選ばれた少なくとも1種類を担持された後賦活化処理を施すことによつて作製される。上記賦活化剤としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム等の周期律第ⅠA族元素あるいは鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属元素の化合物を使用する。塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、塩化カルシウム、塩化第2鉄、塩化コバルト、酢酸ニッケル、塩化マンガン等の水溶性塩類が最も使用しやすい。賦活化剤の担持法は上記化合物水溶液に出発炭素質繊維を浸漬後脱水、乾燥する方法、あるいは該水溶液をスプレー噴霧後、乾燥する方法があるが、これに限定されるものではない。賦活化剤の添着量は金属元素換算で $0.01 \sim 40$ 重量%が好ましい。また再賦活化処理は、水蒸気、炭酸ガス等を含む酸化性ガス中又は燃焼ガス中で $650 \sim 1050^\circ\text{C}$ に加熱する方法を適用できる。このように賦活化剤を用いると孔径 $30 \sim 300 \text{ \AA}$ の細孔が増大する理由については、微細孔の壁につい

た助剤の周りの炭素と賦活ガスとの反応速度が大いに上昇し、微細孔の拡大、合体が進むためと考えられる。このようにして出発炭素質繊維を選択し、これに特定化合物を担持させ再賦活化処理を行なうことにより $30 \sim 300 \text{ \AA}$ の細孔容積を 0.36 cc/g 以上有するようになることがはじめて可能になつた。

内部抵抗の温度依存性を小さくする方法は上述したが、一方内部抵抗そのもののレベルを下げるには、活性炭素繊維の電気抵抗そのものを下げる必要がある。活性炭素繊維の電気比抵抗は一般に半導体領域に属し、かなり大きい。しかも繊維が多孔質のためより大きくなる傾向があると同時に、製造時の温度及び賦活リレキの差によつて非常にバラツキが大きい。活性炭素単繊維の電気比抵抗の程度は、 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上多くは $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ に達する。かつ製造時の温度は、 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることがはじめて可能になつた。これは、信頼性が高く、内部抵抗の小さなキャパシタを得るには困難といわねばならない。単繊維の電気比抵抗を $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることによつては

じめてバラツキも少なく、かつ内部抵抗の小さなキャパシタが得られる。

$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の電気比抵抗を有する活性炭炭繊維を得るには、前述の如き特定の多孔質構造をもつ活性炭炭繊維に更に 950°C 以上の温度リレキを与える方法によつてなしうる。好ましくは 1000°C 以上の不活性ガス中での処理が推奨される。ここで持挙すべきことは、 30 \AA 以下の細孔は該範囲の温度域での熱処理によつて細孔径が変化しやすいが、 30 \AA 以上の細孔はその径を保持することである。

従つて本発明の様な細孔径を有し、かつ電気比抵抗の小さな活性炭炭繊維を用いることによつて内部抵抗が小さく、かつ内部抵抗の温度依存性の小さなキャパシタを作ることがはじめて可能になった。

分極性電極に用いる活性炭炭繊維の集合形態は公知のいかなるものも使用することが出来、フェルト状、織布、縞地状物、混抄紙等を挙げることができる。

又溶質についても純度の高いものを分解温度以下で減圧乾燥して含水率を下げておき、五酸化リンデシケーターに保存する。溶液も調整したものは、脱水剤を加えて置く。

電解液の含浸は、真空又は加熱含浸によつて充分電極及びセベレーターがぬれる様にする。電解度の蒸気にあらかじめさらして電解液を吸着させてから含浸すると含浸はスムーズにできる。

本文中に記載の各特性値は、次の方法で測定、算出したものである。

① 細孔径及び細孔容積

温度 120°C 、減圧下で2時間乾燥した試料について、液体窒素温度での窒素ガスの吸着等温線を求め、これにクランストン・インクレー (Oranton-Inkley) の計算法 (炭伊富長著「吸着」共立全書) を適用して求めた、ただし多分子吸着層厚と相対圧の関係は、

$$t(\text{\AA}) = 4.3 \{ 5 / \ln(P/P_0) \}^{1/3}$$

なるフレンケル・ヘルシーの式を用いた。

次に活性炭炭繊維集合体を非水電解質系キャパシタの電極に用いる場合、電極の集電体がアルミニウム又はステンレス板で行なう場合には、接触抵抗を下げることを目的として繊維集合体表面に金属溶射又は金属蒸着を行なつておくのが望ましい。強酸を溶質として用いる水電解質系キャパシタの場合には炭素樹脂板を用いるがこの場合には、接触抵抗は少なく溶射は不必要である。

この分極性電極を薄い多孔質セベレーターを介して非分極性電極又は同極分極性電極と放置させ、溶質を溶かした電解液に含浸し、キャパシタを構成させる。必要とあればこれら構成単位を並列的に又、直列的に積層することができる。セベレーターは耐電解液性の多孔質シートを用いる。ポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン等の不織布や多孔質シートが良い。電解質は、非水系のものであるときは含有水分に充分な注意を払う必要があり、モレキュラーシーブを加えて放置後、酸化カルシウムを加えて減圧蒸留する方法等によつて脱水する必要がある。

なお、直径 $30 \sim 300 \text{ \AA}$ の範囲の細孔容積を以下TPVと略す。

② 単繊維長さ方向の電気比抵抗

サンプリングした単繊維を適当本数ひき揃え、両端を導電性接着剤にて固定し、通電して、接着剤間の電圧及び電流値から繊維の抵抗 $R(\Omega)$ を求める。

又導電性接着剤間の長さ $L(\text{cm})$ を測る。単繊維が屈曲している場合は、顕微鏡等にて実質繊維長を求める。次に繊維を取りはずし、顕微鏡にて繊維方向と垂直な方向の断面積の総計 $S(\text{cm}^2)$ を求め、次式によつて繊維方向の電気比抵抗 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ を算出する。

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L}$$

但し測定は前項と同じ乾燥を行つたものを室温、相対湿度5%以下の乾燥雰囲気下で行うものとする。

比較例

単繊維2.0dの再生セルロース繊維より成る紡

繊維を用いて繊維を作製した。この布帛を第二リン酸アンモン水溶液に浸漬、絞り後乾燥することによつて、第二リン酸アンモンを繊維重量に対して10%含浸させた後、270℃の不活性ガス中で30分加熱し、続いて270℃から850℃まで約90分を要して昇温し、さらに水蒸気を40Vol%含む窒素ガス中で時間を変えて賦活処理を行ない、活性炭繊維布帛A、Bを得た。A、Bの30~300Åの直径範囲の細孔容積は夫々0.08cc/g、0.15cc/gであり、単繊維の比抵抗は夫々 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。これら布帛の片面にアルミロッド溶射を行つた。アルミの付着量は90g/m²であつた。このアルミ付着布帛を20mm直径の円形に2枚打ち抜き、各1枚を正負分極性電極とし間にポリプロピレン膜厚み0.12mm直径25mmの円形不織布をはさみ込み、直径25mm、厚さ5mmのアルミケースに入れ封口パッキン、ふたを取つて、LiClO₄を1M/L溶解したプロピレンカーボネート液を注入し、かしてキャパシタを得た。

第 2 表

	内部抵抗 Ω		TPV cc/g
	20℃	-25℃	
G (比較例)	1.3	2.0	0.25
D (比較例)	1.4	1.9	0.34
B (本発明)	1.4	1.6	0.46

第2表より本発明品(B)は、内部抵抗の温度依存性が著しく小さいことがわかる。

実施例 2

実施例1で得た布帛Bを不活性ガス中で温度1200℃の熱処理を行つたところ単繊維の電気比抵抗は $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ に低下した(TPVは0.46cc/gと全く変らなかつた)。これを比較例と同じ様に内部抵抗の測定を行つたところ20℃で0.6 Ω 、-25℃で0.68 Ω と内部抵抗も低くかつ温度依存性の少ないキャパシタであることが分かつた。

このときアルミ溶射面はケース及びフタ側になる様に配置した。このキャパシタの各温度における1kHzにおける内部抵抗は第1表の様であつた。

第 1 表

使用布帛	内部抵抗 Ω		TPV cc/g
	20℃	-25℃	
A	1.2	2.8	0.08
B	1.3	2.4	0.15

第1表より従来のキャパシタでは温度依存性が大きいことがわかる。

実施例 1 及び比較例

比較例1で得た布帛Aに酢酸マグネシウムを12重量%添着後850℃で時間を変えて水蒸気賦活を行ない、TPVがそれぞれ0.25cc/g、0.34cc/g、0.46cc/gの活性炭繊維布帛G、D、Bを得、これら布帛の片面に70~90g/m²のアルミロッド溶射を行ない、分極性電極とした。比較例と同じ様にキャパシタを組立て内部抵抗を測定した。その結果を第2表に示す。